

FLUX FOR COATING WITH ZINC-ALUMINUM ALLOY BY HOT DIPPING

Patent number: JP58136759
Publication date: 1983-08-13
Inventor: SUGIMOTO MASATAKE
Applicant: MITSUI KINZOKU KOGYO KK
Classification:
- international: C23C1/12
- european:
Application number: JP19820016374 19820205
Priority number(s):

Abstract of JP58136759

PURPOSE: To obtain the titled flux giving a Zn-Al alloy layer free from surface defects by hot dipping by using zinc chloride and the chloride, fluoride or silicofluoride of an alkali metal or alkaline earth metal as principal components.

CONSTITUTION: This flux for coating with a Zn-Al alloy by hot dipping consists of zinc chloride and ≥ 1 kind of compound selected from the chlorides, fluorides and silicofluorides of alkali metals such as Li, Na and K and alkaline earth metals such as Be, Mg and Ca. Ammonium chloride may be added to the flux, or ≥ 1 kind of chloride such as Sn, Sb or In chloride may be further added. The flux causes no flux inhibiting reaction because of the presence of the alkali metal or alkaline earth metal which is more active than Al, and by keeping the decomposition temp. at about 430-520 deg.C, a normal flux reaction proceeds.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

XP-002201102

AN - 1983-768391 [38]

AP - JP19820016374 19820205

CPY - MITG

DC - M13

FS - CPI

IC - C23C1/12 ; C23C2/30

MC - M13-A

PA - (MITG) MITSUI MINING & SMELTING CO

PN - JP58136759 A 19830813 DW198338 004pp

- JP1005110B B 19890127 DW198908 000pp

PR - JP19820016374 19820205

XA - C1983-090930

XIC - C23C-001/12 ; C23C-002/30

AB - J58136759 The fluxing agent comprises zinc chloride and one or more of chloride, fluoride and silicofluoride of an alkali and/or alkaline earth metal. The agent may further contain ammonium chloride and/or one or more of chlorides of Sn, Pb, Ta, Sb, Bi and Cd.

- The fluxing agent is useful as an oxidation-resistant cover for a zinc-aluminium alloy bath. Since the fluxing agent contains an alkali or alkaline earth metal more active than aluminium, the fluxing reaction is not hampered by the reaction $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3/2\text{H}_2$. Consequently, a zinc-aluminium (1-20% Al) alloy layer free from surface defects is formed on a steel article. The optional components, i.e. ammonium chloride and the chlorides of Sn, etc. are effective in the formation of a lustrous flat coating layer.(0/0)

AW - ALKALINE EARTH

AKW - ALKALINE EARTH

IW - FLUX AGENT HOT DIP COATING STEEL ZINC ALUMINIUM ALLOY COMPRISE ZINC CHLORIDE ALKALI EARTH CHLORIDE FLUORIDE SILICO FLUORIDE

IKW - FLUX AGENT HOT DIP COATING STEEL ZINC ALUMINIUM ALLOY COMPRISE ZINC CHLORIDE ALKALI EARTH CHLORIDE FLUORIDE SILICO FLUORIDE

NC - 001

OPD - 1982-02-05

ORD - 1983-08-13

PAW - (MITG) MITSUI MINING & SMELTING CO

TI - Fluxing agent for hot-dip coating steel with zinc-aluminium alloy - comprises zinc chloride together with alkali(ne earth) chloride, fluoride and/or silico-fluoride

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—136759

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 1/12

識別記号

庁内整理番号
7178—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックス
ス

川口市安行藤八46番12

⑮ 出 願 人 三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
1番地1

⑯ 特 願 昭57—16374

⑰ 出 願 昭57(1982)2月5日

⑱ 発 明 者 杉本正威

⑲ 代 理 人 弁理士 伊東辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックス

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属元素またはアルカリ土金属元素の塩化物、フッ化物、ないしはケイフッ化物のうち1種または2種以上と塩化亜鉛よりなる溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックス。

2. 塩化アンモニウムをさらに含む前記特許請求の範囲第1項記載の溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックス。

3. 錫、鉛、インジウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、カドミウムの塩化物のうち1種または2種以上をさらに含む前記特許請求の範囲第1項または第2項記載の溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄鋼材上に大気中で溶融亜鉛アルミニウム合金めっきを行なう場合の前処理用として用いる水溶性フラックスに関する。

従来溶融亜鉛めっきにおいては、大気中でめっきを行なう場合、鉄鋼材を脱脂またはブラストしさらに酸洗を経てフラックス処理をした後にめっきするのが一般的である。

フラックスの機能はめっき時の鋼の酸化防止、還元、酸化物の除去にあり、溶融亜鉛めっきでは通常塩化アンモニウムあるいは塩化アンモニウムと塩化亜鉛の混合物が用いられている。

一方、溶融アルミニウムめっきの場合にはフラックスとしてフッ化物、ケイフッ化物、水硝石等が用いられている。

フラックスを使用するめっき法は、フラックスを水溶液とした上で鉄鋼材に付着させ乾燥を行なって水分を除いた後にめっきを行なう、いわゆる乾式めっき法とフラックスを加熱し溶融状態としこれを鉄鋼材に付着させた後にめっきを行なう湿式めっき法に大別される。めっき槽表面にフラックスを浮べてフラックス層を通してめっきを行なう場合も湿式めっき法に含まれる。省エネルギー、作業性の向上、環境美化の面から、溶融亜鉛め

きでは乾式めっき法が一般的に採用され、一方溶融アルミニウムめっきのフラックスは水に溶けにくい、難分解性の成分であるため、湿式めっき法が一般的に使用されている。

高耐食を得る目的で近年各種の亜鉛アルミニウム合金めっき製品および製造法が開発され、一部は実用化されているがこれらはほとんど非酸化雰囲気中で行なわれる連続めっき法によってなされている。一方、通常の大気下の溶融めっき法として、一旦溶融亜鉛めっきを行なった後に直ちに亜鉛アルミニウムめっきを行なうことによって溶融亜鉛アルミニウム合金めっき被膜を得るといった二段階のめっき操作による溶融めっき法は公知であるが、大気中で直接一段階のめっき操作によって溶融亜鉛アルミニウム合金めっきをした実用例はほとんど無く、わずかに USP 3,860,438 に開示されている程度であった。

このように大気中で一段階のめっき操作によって溶融亜鉛アルミニウム合金めっきをした実用例がほとんど無いのは、1 wt% 以上の Al を含む溶融

(3)

ニウム合金めっき用であり、より低 Al 側の例えば 1 ~ 20 wt% Al-Zn めっきには使用できない。すなわち Al が 25 wt% 以上のめっきの場合にはめっき温度は 550℃ 以上が必要となり、溶融アルミニウムめっきと同様分解温度の高いフラックスが必要となる。一方低 Al 側の例えば 1 ~ 20 wt% Al-Zn めっきの場合にはめっき温度は 430℃ ~ 520℃ であり、フッ化物系のような分解温度の高いフラックスは使用できない。

このように、大気中の一段階のめっき操作によって表面欠陥の少ない溶融亜鉛アルミニウム合金めっきを効率良く得ることは未だなされていない。

本発明はかかる見地からなされたもので、一段階のめっき操作によって表面欠陥のない溶融亜鉛アルミニウム合金めっき、好ましくは Al が 1 ~ 20 wt% の合金めっきを得ることを可能とした乾式めっき用のフラックスを提供することを目的とする。

本発明者は前記目的に沿って研究の結果、塩化亜鉛に対して Al よりも活性なアルカリ金属元素お

(5)

亜鉛アルミニウム合金めっきではめっきの際に大気中では Al の選択酸化が起こる上、塩化アンモニウム系フラックスを使用した場合には $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ の反応が起こり正常なフラックス反応を阻害する。このため得られためっき面は不めっき、突起の発生、フラックス巻込み、ドロス付着といった全く商品価値の無い欠陥面となる。このため通常亜鉛アルミニウム合金めっきは前述のごとく非酸化雰囲気で行なわれており、多大な設備投資が必要とされている。従ってその対象も従来非酸化雰囲気を利用して連続の鋼帯、鋼板、鋼線に限定されており、パッチ式の一般溶融亜鉛めっき工場では採用されていない。

一方、大気中で一段階のめっき操作によって溶融亜鉛アルミニウム合金めっきを得ることが開示された USP 3,860,438 の方法では、使用されるフラックスはフッ化物系であるが、フッ化物系フラックスは侵食性があり、フラックス槽の材質に高価なものが要求され、取扱いも容易でない。またこのフラックスは Al が 25 wt% 以上の亜鉛アルミ

(4)

およびアルカリ土金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物を塩化亜鉛と共に混合して得られるフラックスが前記目的を満足することを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素またはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち 1 種または 2 種以上と塩化亜鉛よりなる溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用フラックスである。

このようなフラックスを用いることによって、大気中で不めっきといった表面欠陥の全くない溶融亜鉛アルミニウム合金めっきが得られるのは、Al より活性なアルカリ金属元素またはアルカリ土金属元素の存在によって前述のフラックス阻害反応を起こさず、分解温度を 430 ~ 520℃ に保つことによって正常なフラックス反応が進行したためと思われる。

これらアルカリ金属元素またはアルカリ土金属

(6)

元素の塩化物、フッ化物ないしケイフッ化物のうち、塩化物がフラックス槽の寿命および取扱いの点からもっとも好ましく使用される。

また、フラックス処理時間、乾燥時間および温度、反応時間および温度、白煙の微妙な調整、さらにはめっき表面の光沢性、平滑性の改善のために前記フラックスに錫、鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、カドミウムの塩化物を1種以上および/または塩化アンモニウムを添加することもある。

本発明の塩化亜鉛を含んだフラックスはAlが1～20 wt%の溶融亜鉛アルミニウム合金めっきを得るのに特に有効であるが、Alが20 wt%を超えた溶融亜鉛アルミニウム合金めっきにおいても表面欠陥がなく大気中で得られる。なお、前記フラックスに用いる塩類の中には水に難溶性のものも含まれているが、フラックス処理時によく攪拌し懸濁状態とし、物理的に鉄鋼材に付着すれば十分効果は発揮される。

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて

(7)

具体的に説明する。

実施例1～7および比較例1～6

素材として鋼板(SS-41 100×500×3%およびS35C 100×500×3%)を用い、前処理を行なった後150～250℃で1～3分間乾燥して溶融亜鉛アルミニウムめっきを施し、めっき表面の不めっき等の欠陥の有無を外観判定により評価した。結果を第1表に示す。なお、前処理は先ずアルカリ液により70℃、10分浸漬脱脂し、水洗した後、100% H₂SO₄に60℃、10分浸漬して酸洗し、さらに水洗した後、フラックス処理を行なった。フラックス処理は第1表の組成の10～40 wt%水溶液に80℃、1分間浸漬して行なった。また、溶融亜鉛アルミニウムめっきは、使用地金としてZn 99.99%、Al 99.99%に調合した母合金を使用して、Al組成を1、5、10、15、20、30、50 wt%、残部をZnとし、各組成の融点より50±5℃高い温度で1分浸漬して行なった。

(8)

第1表

実施例 および比較 例	めっき浴 のAl組成 (wt%)	使用フラックス	フラックス組成 (モル%)	外観判定結果 不めっき等欠陥 の有無
実施例1	1	ZnCl ₂ /NaCl/NH ₄ Cl	65/10/25	無
2	5	ZnCl ₂ /KCl	65/35	無
3	10	ZnCl ₂ /NaCl/KCl/NH ₄ Cl/SnCl ₂	60/10/5/24/1	無
4	15	ZnCl ₂ /KCl/KF/PbCl ₂	60/15/5/10/5	無
5	20	ZnCl ₂ /NaCl/Na ₂ SiF ₆	60/30/10	無
6	30	ZnCl ₂ /BaCl ₂ /SbCl ₃	70/20/10	無
7	50	ZnCl ₂ /CaCl ₂ /MgCl ₂	50/40/10	無
比較例1	1	NH ₄ Cl	100	有
2	5	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	75/25	有
3	10	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	75/25	有
4	15	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	75/25	有
5	20	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	75/25	有
6	30	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	75/25	有

(9)

以上説明したように、本発明のアルカリ金属元素またはアルカリ土金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物と塩化亜鉛とからなるフラックス或はこれに加えて錫、鉛、インジウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、カドミウムの塩化物の1種または2種以上および/または塩化アンモニウムを含むフラックスは、大気中で一段階のめっき操作によって表面欠陥のない合金めっきが得られることから、溶融亜鉛アルミニウム合金めっき用のフラックスとして好適である。

特許出願人 三井金属鉱業株式会社

代理人 弁理士 伊 東 辰 雄

代理人 弁理士 伊 東 哲 也

(10)

手 続 補 正 書

昭和57年3月 3日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第16374号

2. 発明の名称

溶融亜鉛アルミニウム合金めつき用フラックス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目1番地1

氏 名(名称) (618)三井金属鉱業株式会社

代表者 高 島 節 男

4. 代 理 人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

虎ノ門電気ビル 電話(501)9370

氏 名 (6899) 弁理士 伊 東 辰 雄

5. 補正命令の日付 自 発 補 正

6. 補正の対象

「明細書の発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

(1) 明細書を下記のごとく訂正する。

記

頁	行	訂 正 前	訂 正 後
3	5	高 耐 食	高 耐 食 性
3	12	被 膜	皮 膜
7	15	大気中で得られる。	美麗なめつき面が大気中 で得られる。
8	10	100% H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄

(2) 明細書第8頁第14～15行の“使用地金としてZn99.99%、Al99.99%に調合した”を「Zn99.99%、Al99.99%純分の地金を用いめつき用に調合した」に訂正する。

(3) 同書第9頁第1表第5列(実施例4の列)第3欄(使用フラックスの欄)の“ZnCl₂/KCl/KF/PbCl₂”を「ZnCl₂/KCl/KF/NH₄Cl/PbCl₂」に、同列第4欄(フラックス組成の欄)の“60/15/5/10/5”を「65/15/5/10/5」にそれぞれ訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.